

No title available**Publication number:** JP5301884**Publication date:** 1993-11-16**Inventor:** NAKANISHI CHIHIRO; YANAI JUNICHI; HOSHI HIROKO; MASUDA YUKIE; YAMAI JUNKO; OKAMOTO KOJI**Applicant:** TANAKA PRECIOUS METAL IND**Classification:****- international:** **C07F15/00; C07F15/00;** (IPC1-7): C07F15/00**- European:****Application number:** JP19920129667 19920422**Priority number(s):** JP19920129667 19920422[Report a data error here](#)**Abstract of JP5301884**

PURPOSE:To obtain the subject highly pure compound not containing impurities and useful as a carcinostatic agent by a specific method using a cyclohexanediamine isomer cis platinum (II) complex dihalide compound as a raw material. **CONSTITUTION:**A dehalogenating agent (preferably a silver compound such as silver nitrate) is added to the solution of a 1,2-cyclohexanediamine isomer cis platinum (II) complex dihalide compound of formula I (X is Cl, Br, etc.) to produce the intermediate compound, and the by-produced solid halide compound is removed. The remaining solution is treated with a reverse osmotic membrane to remove low mol. wt. impurity ions in the solution. The solution is mixed with an organic dibasic acid of formula: RH₂ (R is group of formula II, III, etc.) to react the dibasic acid with the above-mentioned intermediate, thus providing the objective 1,2-cyclohexanediamine isomer cis platinum (II) complex compound of formula IV.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-301884

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 7 F 15/00

識別記号 庁内整理番号
F 7731-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-129667

(22)出願日 平成4年(1992)4月22日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 中西 千博

神奈川県平塚市新町2-73 田中貴金属工業技術開発センター内

(72)発明者 谷内 淳一

神奈川県平塚市新町2-73 田中貴金属工業技術開発センター内

(72)発明者 星 裕子

神奈川県平塚市新町2-73 田中貴金属工業技術開発センター内

(74)代理人 弁理士 森 浩之

最終頁に続く

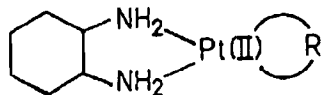
(54)【発明の名称】 白金錯化合物の製造方法

(57)【要約】

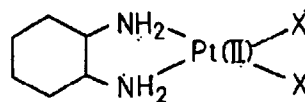
【目的】 制ガン剤の原薬等として有用な白金錯化合物を従来法で製造すると不純物イオンの混入が不可避であるか、非常に手間の掛かる操作により不純物イオンの除去を行わなければならない。本発明は簡単な方法により不純物イオン混入を回避しつつ前記白金錯化合物を製造する方法を提供することを目的とする。

【構成】 (化8)の化合物を脱ハロゲン化し逆浸透膜により処理して不純物イオンを除去した後、有機二塩基酸と反応させて(化1)の目的白金錯化合物を得る。又中間体溶液の濃度を高くして反応効率を向上させることが望ましいが、その際には溶媒である水のみを透過させる逆浸透膜で処理すると加熱することなく溶液の濃縮を行うことができる。

【化1】



【化8】



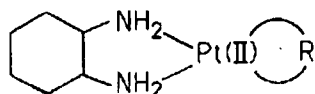
1

【特許請求の範囲】

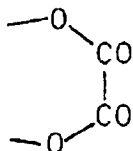
【請求項1】 一般式(化1)(式中Rは(化2)、(化3)、(化4)、(化5)、(化6)及び(化7)から選択される)で示される1,2-シクロヘキサジアミン異性体のシス白金(II)錯化合物の製造方法において、

一般式(化8)(式中Xは塩素、臭素及びヨウ素から選択される)で示される1,2-シクロヘキサジアミン異性体のシス白金(II)錯体ジハロゲン化合物溶液に脱ハロゲン化剤を添加し、生成する固体のハロゲン化合物を除去し、該ハロゲン化合物が除去された前記溶液を逆浸透膜を通過させ、該溶液中に含有される低分子量の不純物イオンを除去した後、該溶液に有機二塩基酸(RH₂)を添加することを特徴とする白金錯化合物の製造方法。

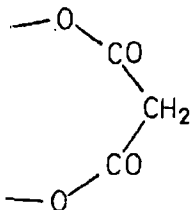
【化1】



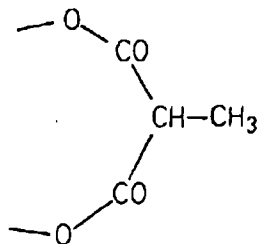
【化2】



【化3】

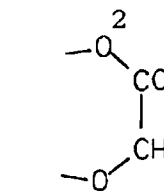


【化4】

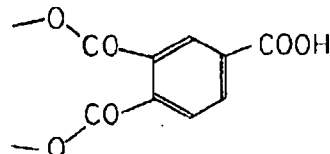


【化5】

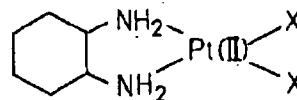
【化6】



【化7】



【化8】



【請求項2】 不純物イオンを除去した溶液中に活性炭を加えて該溶液の脱色を行った後、有機二塩基酸を添加するようにした請求項1に記載の方法。

【請求項3】 不純物イオンを除去した溶液を濃縮用逆浸透膜を通して所定容量まで濃縮した後、有機二塩基酸を添加するようにした請求項1に記載の方法。

【請求項4】 ハロゲン化合物を除去した溶液を濃縮用逆浸透膜を通して所定容量まで濃縮した後、不純物除去用逆浸透膜を通して不純物イオンを除去するようにした請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高純度の白金錯化合物の製造方法に関し、より詳細には制ガン剤の原薬として有用な白金錯化合物を不純物イオンを含有しない高純度試薬として製造するための方法に関する。

【0002】

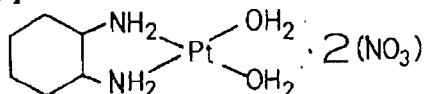
【従来技術及び問題点】 従来から一般式(化1)及び(化8)で示される白金錯化合物は制ガン剤として公知であり、一般式(化1)の化合物は、ハロゲン化白金酸カリウム〔K₂Pt(II)X₄(Xは塩素、臭素又はヨウ素)〕と1,2-シクロヘキサジアミンとを反応させて一般式(化8)の化合物を生成させ、該化合物の水溶液に2倍モル当量の硝酸銀溶液を加えて(化8)中の塩素、臭素又はヨウ素を、それぞれ塩化銀、臭化銀及

びヨウ化銀として沈澱させ分別した後、その母液に有機二塩基酸を加えて環化することにより得られている。ところがこの方法で製造される(化1)には不純物としてカリウムイオン、銀イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン等が含まれることが多く、特に(化1)の化合物を制ガン剤の原薬として使用する場合には不純物の混入は極力避けなければならない。

【0003】前記不純物の混入は(化8)の化合物の溶解度が低いことに起因する。該化合物と硝酸銀の反応を十分に行わせるためには大量の水を使用して前記化合物を完全に溶解させた状態で硝酸銀と反応させる必要があるが、反応終了後には大量の水が存在するため生成するハロゲン化銀が溶解し、該ハロゲン銀等の不純物の除去を完全に行うことが難しくなるのである。又(化1)の化合物の脱ハロゲン化により得られる一般式(化9)の化合物に前述の有機二塩基酸を添加して目的とする(化1)の白金錯化合物を得ているが、前記(化8)の化合物と有機二塩基酸との反応は大量の水の存在下ではつまり両化合物の濃度が低い状態では十分に進行しない。従って従来法では(化9)の化合物の水溶液を減圧下で加熱濃縮してからハロゲン化銀を除去し、次いで有機二塩基酸と反応させて目的とする(化1)の化合物を得ようとしている。

【0004】

【化9】



しかしながら(化9)の化合物は大気中242℃で爆発的に発熱分解反応を起こすため取扱いに非常な注意を要し、大事故に繋がる恐れがある。白金錯化合物の製造の際に生ずる前記不純物を除去する手段としてイオン交換樹脂を使用する方法が提案されている(特開平3-95196号)。しかしこの方法を大量の水を使用する従来法に適用しても、不純物イオンが微細なイオン交換樹脂に接触しなければ除去されないため、大量の白金錯化合物水溶液をイオン交換樹脂で処理するために非常に手間と莫大な費用を要し、効率的に不純物除去を行うことができないという欠点を有している。

【0005】

【発明の目的】本発明は従来技術の上記問題点を鑑み、比較的簡単な操作により不純物を殆ど含まない白金錯化合物を製造できる方法を提供することを目的とする。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明は、一般式(化1)で示される1, 2-シクロヘキサンジアミン異性体のシス白金(II)錯体の製造方法において、一般式(化8)で示される1, 2-シクロヘキサンジアミン異性体のシス白金(II)錯体ジハロゲン化合物溶液に脱

ハロゲン化剤を添加し、生成する固体のハロゲン化合物を除去し、該ハロゲン化合物が除去された前記溶液を逆浸透膜を通過させ、該溶液中含有される低分子量の不純物イオンを除去し、該溶液に有機二塩基酸(RH₂)を添加することを特徴とする白金錯化合物の製造方法である。

【0007】以下、本発明の詳細について説明する。本発明の白金錯化合物の製造方法によると、大量の溶媒を使用して反応を行わせる白金錯化合物製造の場合にも逆浸透膜を使用するという簡単な操作で溶液中の不純物を除去し、かつ必要に応じて大量の溶液の濃縮も行い、高純度の白金錯化合物を提供することができる。本発明方法では、(化1)の化合物の製造に際しては(化8)の化合物と硝酸銀や酸化銀等の脱ハロゲン化剤を反応させて(化8)の化合物の白金原子に配位しているハロゲン原子を脱離させて、例えば(化9)に示す化合物に誘導し、この化合物と有機二塩基酸を反応させて(化9)の化合物の白金原子に配位している水2分子脱離させて前記白金原子を前記有機二塩基酸の酸基と結合させて環化させて(化1)の化合物を生成させる。

【0008】この反応の原料である(化8)の化合物は前述の通りハロゲン化白金酸カリウムと1, 2-シクロヘキサンジアミンとを反応させて調製されるが、このように製造された(化8)の化合物中には原料であるハロゲン化白金酸カリウム中のカリウムイオンが残存していることが多い。そして(化8)を脱ハロゲン化するための脱ハロゲン化剤の成分に存在することのある銀イオンや硝酸イオン、及び該脱ハロゲン化剤で脱ハロゲン化されるハロゲンイオンが前記カリウムイオンとともに目的生成物である(化1)の化合物に不純物イオンとして混入し易くなっている。本発明方法では、(化8)の化合物と脱ハロゲン化剤との反応により(化8)の化合物からハロゲン原子が脱離した状態で、つまり前記各不純物イオン全てが含まれる状態で、反応溶液を所定の孔径を有する逆浸透膜に通す。該逆浸透膜は孔径の大小に応じて、分画分子量つまり逆浸透膜を浸透できる分子等の最高分子量が異なる。例えば分画分子量が400の逆浸透膜に前記反応溶液を通すと溶媒である水の他に全不純物イオンが逆浸透膜を透過し、一方目的とする白金錯化合物は分子量が400を越えるため、前記逆浸透膜の細孔を透過できず該逆浸透膜を透過する前記不純物イオンから分離することができる。

【0009】そして逆浸透膜による処理は分離すべき不純物を含む溶液を圧力を掛けて該逆浸透膜に供給すれば良く、比較的大型の容器に表面積の大きい逆浸透膜を装着することにより大量の溶液を短時間で処理することができ、前述の通り逆浸透膜の孔径つまり分画分子量を適宜設定することにより、不純物イオンをほぼ完全に除去することが可能になる。更に逆浸透膜の分画分子量を溶媒である水のみが透過できるように設定すると前記溶液

から水のみが逆浸透膜を透過し除去されるため、前記溶液の濃縮を行うことができる。この濃縮は従来法と異なり加熱を要しないため高温で爆発を伴う危険のある白金錯化合物の場合にも安全に行うことができる。本発明方法では該濃縮は行っても行わなくてもよく、行う場合には不純物イオン除去の前後のいずれかに行うようにする。本発明方法の出発物質である(化8)の化合物つまりジハロ(1, 2-シクロヘキサンジアミン)白金(II)の1, 2-シクロヘキサンジアミンはシス、トランス-d及びトランス-lの任意の立体配座をとることができる。ハロゲンは塩素、臭素及びヨウ素から選択される。(化8)の化合物は前述の通り1, 2-シクロヘキサンジアミンとハロゲン化白金酸カリウムとの反応により調製することが好ましいが、他の反応により調製してもよい。

【0010】次に(化8)の化合物と脱ハロゲン化剤を反応させて(化8)の化合物のハロゲン原子を脱離させて例えば(化9)の中間体を生成させる。脱ハロゲン化剤は脱ハロゲン化するハロゲンに応じて適宜選択すればよいが、硝酸銀や酸化銀等の銀化合物を使用することが望ましい。使用する脱ハロゲン化剤の量は(化8)の化合物のハロゲン原子2個を脱離させるために十分な量、つまり硝酸銀の場合には(化8)の化合物に対して2倍モル当量、酸化銀の場合には(化8)の化合物に対して1倍モル当量、あるいはこれらのモル当量より若干過剰の量とする。前記(化9)の中間体が生成した段階で反応液を逆浸透膜で処理することにより、該中間体以外の不純物イオンを除去する。該不純物イオンは出発物質に応じて異なるが、銀イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン及びカリウムイオンであることが多い。脱イオンに使用する逆浸透膜は市販のものをそのまま使用すればよいが、前述の通り脱イオンする不純物イオンの分子量に応じて適宜の分画分子量を有する逆浸透膜を使用する。この分画分子量を調節することにより前記中間体より分子量の小さい任意の不純物イオンを除去することができ、除去される不純物イオンは上述の銀イオン等に限定されない。

【0011】なおこの反応溶液は他の不純物等により着色していることがあり、その場合には活性炭を添加して脱色することが望ましい。このようにして不純物除去処理が行われた前記反応溶液中の高純度の前記(化9)の中間体を有機二塩基酸と反応させると(化9)で白金に配座している水分子が脱離して前記有機二塩基酸のカルボキシル基と置換して環化し、(化1)に示す目的の白金錯化合物が生成する。使用する有機二塩基酸は目的とする(化1)の白金錯化合物に応じて選択すればよく、例えば(化10)の白金錯化合物を得るためにはシュウ酸を使用すればよい。このように調製された白金錯化合物は中間体である例えば(化9)の化合物の純度が逆浸透膜処理により高くなっているため、該中間体から誘導さ

れる(化1)の化合物も、医薬の原薬として使用できる程度の十分純度を有している。

【0012】

【実施例】次に本発明方法による白金錯化合物の製造方法の実施例を記載するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】塩化白金酸カリウム562.5 gとトランス-1-1, 2-シクロヘキサンジアミン154.8 gを水3.5リットルに溶解して混合し、シス-ジクロロ(トランス-1-1, 2-シクロヘキサンジアミン)白金(II)を96%の収率で得た。これを水5.7リットルに懸濁させ、硝酸銀386.4 gを水2.8リットルに溶解した溶液を加え暗所にて室温3日間攪拌後、塩化銀沈澱を汙別除去した。該汙液を逆浸透膜(ミリポア製、NF40:分画分子量400)に圧力30 kgf/cm²で通すことにより、該汙液中に溶解している銀イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン、カリウムイオンの各種イオンの脱イオン化を行った後、続いてRO膜(ミリポア製、FT30:分画分子量100)に圧力30 kgf/cm²で前記汙液を通すことにより、迅速に汙液を8.5リットルから2.5リットルに濃縮した。

【0013】続いてこの濃縮溶液に活性炭を添加して脱色した後、該活性炭を汙別して完全に除去した。その汙液にシュウ酸14.6 gを加えたところ、直ちに目的とする一般式(化10)の化合物つまりシス-オキサラート(トランス-1-1, 2-シクロヘキサンジアミン)白金(II)の粗結晶を80%の収率で得ることができた。次にこの粗結晶70 gを水2.7リットルに熱時溶解し、熱時汙過後室温に冷却して析出した白色結晶を汙取り、少量の水で洗浄した。得られた結晶を減圧乾燥し目的とする白金錯化合物(融点: 300℃で分解)50 gを得た。原子吸光法、高速液体クロマト法(HPLC法)、酸素フラスコ燃焼電位差滴定法、発光分光法の各種方法により、前記白金錯化合物中に含有される銀イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン及びカリウムイオンの濃度を測定したところ、表1に示す通り、それぞれ0.3 ppm、5 ppm、2 ppm及び1 ppm以下であった。

【0014】なお実施例及び比較例で使用した各イオンの検出純度は次の通りである。

銀イオンの定量(原子吸光-フレイムレス法)

銀イオンの純度試験は標準添加法に従った。つまり同量の試験溶液3件にそれぞれに被検元素が段階的に含まれるように標準溶液を添加し、更に溶媒を加えて一定量とした。それぞれの溶液について吸光度を測定し、横軸に添加した標準元素量(濃度)、縦軸に吸光度をとり、グラフにそれぞれの値をプロットした。プロットから得られた回帰線を延長し、横軸との交点と原点との距離から被検元素(銀原子としての濃度)を算出した。吸光度測定の条件は、キャリアガスとして流速3リットル/分のアルゴンガスを使用し、グラファイトチューブ中2300℃

で3秒間掛けて原子化を行い、銀中空陰極ランプを使用して328.1 nmの波長を測定した。

【0015】

硝酸イオンの定量 (HPLC-イオンクロマト法)

硝酸イオンの純度試験は、硝酸スタンダードのピーク面積に対する絶対検量線法に従って行った。即ちスタンダード硝酸の既知量を段階的に変化させ、それぞれのクロマトグラフのピーク面積を測定し、成分量を横軸に、ピーク面積を縦軸にプロットして検量線を作成し、次に同一条件下で、各実施例及び比較例の白金錯化合物を高速度液体クロマト (HPLC) で測定し、ピーク面積から検量線にて被検成分量を求め、試料中の含有量を算出した。クロマトグラフの操作条件は、DIONEX ION Pac 4G4 A (ガードカラム) + DIONEX ION Pac AS4A (分離カラム) のカラムを装着したイオン電導度による検出器を使用し、移動相として1.8 ミリモルの炭酸ナトリウム水溶液と1.7 ミリモルの炭酸水素ナトリウム水溶液の混合水溶液を使用し、流量は1.5 ミリリットル/分とした。

【0016】ハロゲンイオンの定量 (酸素フラスコ燃焼電位差滴定法)

ハロゲンイオンの純度試験は次のようにして行った。850 ~ 950 °C に維持した電気炉内にハロゲンイオンを含む試料を導入し、かつ酸素 (200 ミリリットル/分) とアルゴン (250 ミリリットル/分) の混合ガスを供給して前記試料を燃焼させ、終点電位293 mV 及び滴定電流1.0 mA の条件でハロゲンイオン濃度を測定し、下式に従ってハロゲン含有量を算出した。

$$\text{ハロゲン含有量 (ppm)} = \left[\frac{\text{測定値} (\mu\text{g}) \times 1000}{\text{試料量 (mg)} \times \text{回収率}} \right]$$

カリウムイオンの定量 (発光分光法)

カリウムイオンの純度は次のようにして行った。カリウムイオンを含む試料を電圧200 V、電流5 A に維持されたグラファイト製電極を有する回折格子分光器内に導入し、濃度を測定した。

*

* 【0017】

【実施例2】実施例1と同様の操作で得たシス-ジクロロ (トランス-1-1, 2-シクロヘキサジアミン) 白金 (II) に、この錯体の2倍モル量のヨウ化カリウム水溶液を加え、シス-ジヨード (トランス-1-1, 2-シクロヘキサジアミン) 白金 (II) に変換した。この錯体に水5.7 リットルを加えて懸濁させ、硝酸銀386.4 g を水2.8 リットルに溶解した溶液を添加し、暗所で室温下3日間攪拌した後、生成したヨウ化銀の沈澱を濾別した。その濾液を実施例1と同一の濃縮用逆浸透膜 (ミリポア製、FT30) に圧力30 kgf/cm² で通して前記溶液量を8.5 リットルから2.5 リットルに濃縮した。次に実施例1と同一の脱イオン用逆浸透膜 (ミリポア製、NF40) に圧力30 kgf/cm² で通して銀イオン、硝酸イオン、ヨウ素イオン及びカリウムイオンの脱イオンを行った。続いて実施例1と同様に活性炭添加、シュウ酸との反応、再結晶を行ったところ、目的とする (化10) の化合物を45 g の収量で得ることができた (融点: 300 °C で分解)。この白金錯化合物中に含有される銀イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン及びカリウムイオンの濃度を測定したところ、表1に示す通り、それぞれ0.5 ppm、5 ppm、3 ppm 及び1 ppm 以下であった。

【0018】

【実施例3】シュウ酸の代わりにトリメリット酸 (1, 3, 4-ベンゼントリカルボン酸) を使用したこと以外は実施例1と同一条件により一般式 (化11) の白金錯化合物を製造した (融点: 300 °C で分解)。この白金錯化合物中に含有される銀イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン及びカリウムイオンの濃度を測定したところ、表1に示す通り、それぞれ1.0 ppm、10 ppm、2 ppm 及び1 ppm 以下であった。

【0019】

【表1】

(単位: ppm)

	銀イオン	硝酸イオン	ハロゲンイオン	カリウムイオン
実施例1	0.3	5	2	1以下
実施例2	0.5	5	3	1以下
実施例3	1.0	10	2	1以下
比較例	20.0	20	10	5

【0020】

【比較例】実施例1と同様にしてシス-ジクロロ (トランス-1-1, 2-シクロヘキサジアミン) 白金 (II) を合成し、この錯体に水5.7 リットルを加え沸騰させて溶解し、硝酸銀386.4 g を水2.8 リットルに溶解した溶液を添加し、暗所で室温下3時間攪拌した。冷却後該反応液を濾過し、濾液が透明になるまで濾過を繰り返した。該濾液を減圧下で加熱乾燥後、シュウ酸146.3 g ※50

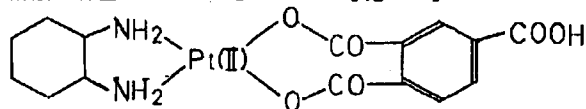
※を加え、室温で一番放置して、再び減圧で濃縮することにより、(化10) の化合物を80%の収量で得た。この白金錯化合物中に含有される銀イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン及びカリウムイオンの濃度を測定したところ、表1に示す通り、それぞれ20.0 ppm、20 ppm、10 ppm 及び5 ppm であった。

【0021】

【発明の効果】本発明方法は、一般式 (化1) で示され

る1, 2-シクロヘキサジアミン異性体のシス白金(I I)錯体の製造方法において、一般式(化8)で示される1, 2-シクロヘキサジアミン異性体のシス白金(I I)錯体ジハロゲン化合物溶液に脱ハロゲン化剤を添加し、生成する固体のハロゲン化合物を除去し、該ハロゲン化合物が除去された前記溶液を逆浸透膜を通過させ、該溶液中に含有される低分子量の不純物イオンを除去し、該溶液に有機二塩基酸(RH₂)を添加することを特徴とする白金錯化合物の製造方法である(請求項1)。本発明によると、(化8)の化合物の脱ハロゲン化により生成する中間体の段階で適宜の分画分子量を有する逆浸透膜を使用して不純物イオンの除去を行うようにしている。逆浸透膜による処理では不純物イオンを含有する溶液を加圧状態で逆浸透膜に供給するのみで前記不純物イオンのみを前記逆浸透膜を透過させて分離することができ、しかも滲過を繰り返して行う従来法と比較して手間を掛けずに不純物イオンを十分に除去することができる。該逆浸透膜処理によると比較的大量の溶液も短時間に処理することができ、しかも分画分子量を適宜選択するのみで確実に不純物イオンの除去を達成することができ

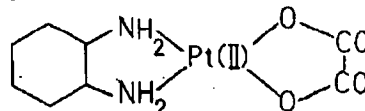
【0022】又白金錯化合物溶液は着色していることが*



【化11】

*あり、この場合には活性炭を添加して脱色することが望ましい(請求項2)。この活性炭添加は白金錯化合物の中間体と有機二塩基酸との反応の直前に行うことが好ましい。白金錯化合物あるいは中間体の溶液は濃縮して高濃度溶液にすることが好ましいことがあり、本発明では溶媒である水のみを透過させる逆浸透膜を使用することにより加熱することなく前記溶液を濃縮して高濃度溶液とすることもできる。従来の加熱濃縮では爆発の危険のある白金錯化合物又は中間体の場合にも、逆浸透膜の使用により加熱をすることなく濃縮できるため安全に操作することが可能になる。この逆浸透膜による溶液の濃縮は不純物除去用逆浸透膜で不純物イオン除去を行った後に行っても(請求項3)、該濃縮用逆浸透膜により溶液濃縮を行った溶液から不純物除去用逆浸透膜を使用して不純物イオンの除去を行う(請求項4)ようにしてもよい。

【化10】



フロントページの続き

(72)発明者 増田 幸恵
神奈川県平塚市新町2-73 田中貴金属工業技術開発センター内

(72)発明者 山井 純子
神奈川県平塚市新町2-73 田中貴金属工業技術開発センター内

(72)発明者 岡本 浩治
神奈川県平塚市新町2-73 田中貴金属工業技術開発センター内